

DS  
CD bei Einw. Dr.

A2



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 062 822  
A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82102613.5

(81) Int. Cl. 3: B 32 B 27/08  
B 65 D 1/28

(22) Anmeldetag: 29.03.82

(30) Priorität: 11.04.81 DE 3114771

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.10.82 Patentblatt 82/42

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

(71) Anmelder: Wolff Walsrode Aktiengesellschaft  
Postfach  
D-3030 Walsrode 1(DE)

(72) Erfinder: Ermert, Wolfgang, Dr.  
Am Hang 24  
D-3032 Fallingbostel(DE)

(72) Erfinder: Funk, Hans Werner  
Ahornstrasse 38  
D-3036 Bornitz 1(DE)

(72) Erfinder: Klein, Rudi  
OT Krelingen im Sande 86  
D-3030 Walsrode 1(DE)

(74) Vertreter: Kutzenberger, Helga, Dr. et al.  
c/o Bayer AG Zentralbereich Patente Marken und  
Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(54) Verbundfolien und Tiefziehverpackungen hieraus.

(57) Durch Tiefziehen: schrumpffähige Verbundfolien, die sich aus wenigstens einer Copolyamidschicht mit mindestens 50 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactameinheiten und wenigstens einer heißsiegelbaren Schicht und gegebenenfalls einer Haftvermittlerschicht zusammensetzen und Tiefziehverpackungen, insbesondere für Lebensmittel, aus diesen Folien.

EP 0 062 822 A2

Best Available Copy

0062822

Wolff Walsrode AG

3030 Walsrode-Bomlitz  
Str/ABC

Verbundfolien und Tiefziehverpackungen hieraus

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind durch  
Tiefziehen schrumpffähige Verbundfolien aus Copolyamiden  
und Ethylenopolymerisaten, die sich insbesondere zur  
Verpackung von Lebensmitteln, wie Fleisch- und Wurst-  
waren, auf Tiefziehanlagen eignen.

Verbundfolien aus Polyamiden, vorzugsweise PA-6 und Poly-  
ethylen wurden bereits für die Lebensmittelverpackung  
verwendet. Beim Einsatz dieser Verbundfolien als Vakuum-  
Verpackungen auf Tiefziehanlagen treten jedoch Falten  
um das verpackte Produkt auf. Diese Falten stören nicht  
nur optisch, sondern können auch leicht eine Beschädi-  
gung der Verpackung durch Durchstoßen bei mechanischer  
Beanspruchung verursachen.

Es besteht daher ein erheblicher Bedarf, Tiefziehver-  
packungen, insbesondere Lebensmittelverpackungen zur  
Verfügung zu stellen, die ein faltenfreies Aussehen auf-  
weisen.

Überraschenderweise gelingt dies mit der erfindungsge-  
mäßen, durch Tiefziehen schrumpflichen Verbundfolien, die  
aus

- 1) mindestens einer Schicht aus wenigstens einem  
Copolyamid mit mindestens 50 Gew.-%  $\epsilon$ -Capro-

WW 5205-EP

lactameinheiten und einer Schmelztemperatur im Bereich von 75-215°C, vorzugsweise 160-200°C, und gegebenenfalls einem Ethylen/Vinylalkoholcopolymerisat und/oder Ionomerenharz,

- 5    2) mindestens eine heißsiegelbare Schicht aus einem Ethylenpolymerisat aus wenigstens 50 Mol-% Ethylen-einheiten und
- 3) gegebenenfalls einer zwischen den Schichten 1) und 2) üblichen Kleb- oder Haftvermittlerschicht
- 10    besteht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind faltenfreie Tiefziehverpackungen, insbesondere für Lebensmittel, wie Wurst und Fleisch, die aus den erfindungsgemäßen Verbundfolien hergestellt worden sind.

- 15    Zur Herstellung der Schicht 1) eignen sich Copolyamide aus mindestens 50 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactam und aus vorzugsweise Laurinlactam oder aus Hexamethylendiamin/Adipinsäure oder aus Isophthalsäure/Isophorendiamin, die in den oben genannten Bereich schmelzen.
- 20    Zur Herstellung der zur Flächenversiegelung geeigneten Schicht 2) können Copolymeren des Ethylen und  $\alpha,\beta$ -unge-sättigten Monomeren, wie beispielsweise  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Monocarbonsäuren mit C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, die aus mindestens

50 Mol-% Ethylen aufgebaut sind, verwendet werden.  
Vorzugsweise enthalten die Copolymeren 2-25 Mol-%,  $\beta$ -  
ungesättigten Monocarbonsäureeinheiten, die gegebenenfalls  
teilweise oder ganz als Alkali-, Erdalkalimetall- oder  
5 Zn-Salz wie beispielsweise Zn- und/oder Ca-Salze vorliegen.  
Der Schmelzindex der Copolymeren sollte im Bereich von  
0,5-40 g/10 min, vorzugsweise 1,5-5,0 g/10 min gemessen  
nach DIN 53 735 liegen. Besonders bevorzugt werden Co-  
polymerisate von Ethylen (Meth)acrylsäure mit 2-25 Mol-%,  
10 vorzugsweise mindestens 10 Mol-%, (Meth)acrylsäureeinhei-  
ten, die als Zink- und/oder Ca-Salze vorliegen (Jonomer-  
harze) können.

Zur Herstellung der Schicht 2) sind auch gegebenenfalls  
modifizierte Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate  
15 mit 2-40 Gew.-% vorzugsweise mit 3-10 Gew.-%, Vinylace-  
tateinheiten geeignet. Vorzugsweise sind aber auch quar-  
täre Polymere, die aus etwa 71 bis 90 Gew.-% Ethylen,  
3 bis 9 Gew.-% einer aliphatischen, ethylenisch unge-  
sättigten Carbonsäure mit C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, 1 bis 20 Gew.-% eines  
20 Esters einer aliphatischen, ethylenisch ungesättigten  
Carbonsäure mit Alkoholen, die C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> enthalten, sowie  
aus 0,3 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 3 Gew.-%  
Isobutylen aufgebaut sind, wobei die Summe der Gew.-%  
jeweils 100 betragen muß. Besonders bevorzugt sind dies  
25 Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, die neben Vinylacetatein-  
heiten, aus 71-90 Gew.-% Ethylen, 3-9 Gew.-% Acrylsäure,  
1-20 Gew.-% des t-Butylesters der Acrylsäure und 0,8-3  
Gew.-% Isobutylen aufgebaut sind.

Insbesondere bei Verwendung der genannten Vinylacetat

copolymere zur Herstellung der Heißsiegelschicht sollte die Verbundhaftung durch eine übliche Haftvermittlerschicht 3), vorzugsweise auf Basis der obenbeschriebenen Ionomerharze zwischen der Trägerfolie aus Copolyamide und der Heißsiegelschicht aus Ethylenkopolymerisaten angebracht werden oder auf Basis des oben beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisates.

Es ist auch möglich, die Ionomerenharze den Copolyamiden in Menge 5-30 Gew.-% zu zumischen, um so 10 die Verbundhaftung zu erhöhen.

Um die Gasdurchlässigkeit, insbesondere für O<sub>2</sub>, zu erniedrigen, ist es vorteilhaft, den Copolyamiden Ethylenvinylacetat mit 50-80 Gew.-% Vinylacetateinheiten, 15 die zu mindestens 90 % verseift sind, in Mengen von 5-30 Gew.-% zu zugeben und daraus die Trägerfolie herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Verbundfolien sollten eine Dicke von 90-300 µm, vorzugsweise 160-250 µm, aufweisen, um so 20 genügend stabile Tiefziehverpackungen zu ergeben. Dabei sollte für die Copolyamidschicht eine Dicke von 40-120 µm, vorzugsweise 60-100 µm, und für die Heißsiegelschicht eine Dicke von 50-200 µm, vorzugsweise 100-180 µm eingehalten werden.

25 Die erfindungsgemäßen Verbundfolien werden nach üblichen Verfahren, vorzugsweise durch Coextrusion nach dem Folienblasverfahren hergestellt und dabei 1:2 - 1:6, vorzugsweise 1:3-1:4, aufgeweitet, um nach dem Tiefziehen der Verpackung einen Volumenschrumpf von mindestens 40 % zu gewährleisten.

Die Verpackungen, vorzugsweise für Lebensmittel, wie Wurst oder Fleisch, werden auf üblichen Tiefzieh-Verpackungsmaschinen aus den erfindungsgemäßen Verbundfolien hergestellt.

5 Um faltenfrei verpackte Produkte zu bekommen, bieten sich folgende Behandlungsmethoden der erfindungsgemäßen Tiefziehverpackungen an:

- a) Die gefüllte Tiefziehverpackung wird in der Maschine evakuiert und dann versiegelt. Anschließend wird sie 1-5 sec. bei 80-100°C, vorzugsweise 85-95°C durch Tauchen in ein Wasserbad geschrumpft.
- b) Die gefüllte, versiegelte Tiefziehverpackung wird kurze Zeit einer Heißluftbehandlung bei 170-240°C, vorzugsweise bei 220-240°C, bevorzugt in einem Heißluft- oder Heißdämpftunnel unterworfen.
- c) Es ist auch möglich die Schrumpfung durch Kontaktwärme in der Tiefziehverpackungsmaschine zu bewirken. Hierzu wird die Verpackung, die bereits gefüllt ist, unter Verwendung eines geeigneten Siegelwerkzeuges zur Flächenversiegelung - am besten oben und unten - in der Vakuumbammer der Tiefziehmaschine versiegelt und gleichzeitig zur Schrumpfung gebracht. Die Flächenversiegelung dient darüber hinaus dem Zweck, ein bei vielen Lebensmitteln oft beobachtetes Austreten von

Saft zu unterbinden.

Die erfindungsgemäßen Verpackungen haben nicht nur ein faltenfreies Aussehen, sondern zeichnen sich auch durch verbesserte mechanische Festigkeit, Durchstoßwiderstand  
5 und Biegebruchfestigkeit aus, da die durch den Tiefzug ausgedünnten Ecken der Folienmulde durch den Schrumpfvorgang beträchtlich an Dicke und mechanischer Stärke zurückgewinnen. Damit einhergehend wird eine Verringerung der Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit  
10 der Mulde und so eine längere Haltbarkeit der Lebensmittel bewirkt.

Beispiel 1

Aus einem Copolyamid 6/12 aus 98 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactam und 2 Gew.-% Laurinlactam bzw. aus einem Copolyamid 6/6,6 aus 85 %  $\epsilon$ -Caprolactam und 15 Gew.-% Hexamethylen-  
5 diamin/Adipinsäure bzw. aus einem Copolyamid aus 96 Gew.-%  $\epsilon$ -Caprolactam und 4 Gew.-% Isophorendiamin/Iso-phthalsäure und aus einem Ethylen(meth)acrylsäurecopolymerisat mit Schmelzindex 5,0 g/10 min (Surlyn <sup>®</sup>) wird durch Coextrusion unter folgenden Bedingungen eine Verbundfolie hergestellt: Temperaturen im Werkzeug 235-240°C, im Extruder (für Schicht 1) 230-245°C, bei einer Drehzahl von 50 U/min, (für Schicht 2) 235-240°C bei einer Drehzahl von 70 U/min; Abzugsgeschwindigkeit ca. 9 m/min, Aufblasverhältnis 1:2. Die hierbei erzielte gesamte Folien-  
10 15enschlauchdicke liegt bei 160 µm.

Beispiel 2

Für eine Verbundfolie bestehend aus einer Copolyamid 6/12-Schicht (wie Beisp. 1) und einer Ethylen-Vinylacetat-Copolymerschicht, mit 8 Gew.-% Vinylacetateinheiten und mit einem Schmelzindex von 1,3 g/10  
20 min. werden die Schichten unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 nach dem Folienblasverfahren hergestellt und die beiden Folienschichten mittels eines handelsüblichen Klebstoffs auf Polyurethanbasis  
25 miteinanderverbunden.

Beispiel 3

Schicht 1) einer Verbundfolie bestehend aus einer Mischung

WW 5205

- aus 10 Gew.-% eines handelsüblichen Ionomerharzes,  
20 Gew.-% eines Ethylenvinylalkoholcopolymeren (70 Gew.-%  
Vinylalkohol) und 20 Gew.-% Copolyamid 6/12 (wie Bsp. 1)  
und Schicht 2) bestehend aus einem Ethylen-Vinylacetat-  
Copolymer mit einem VAc-Gehalt von 8 Gew.-% werden  
als Blasfolien unter denselben Bedingungen, wie in  
Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und mit Hilfe  
eines handelsüblichen Klebstoffs auf Polyurethanbasis  
miteinander verbunden (Schicht 3).

WW 5205

### Table 1

WW 5205

Berechnet aus dem Volumenschwund einer 100 mm tief gezogenen Mulde 100 x 100 mm mit einem ausgeläuteten Volumen von 1000 ml im Wasserrad bei 85°C 5 sec.

Patentansprüche

1. Heißsiegelbare, durch Tiefziehen schrumpffähige Verbundfolie, bestehen aus
  - 1) mindestens einer Schicht aus wenigstens einem Copolyamid mit mindestens 50 Gew.-%  $\gamma$ -Caprolactameinheiten und einer Schmelztemperatur von 75-215°C und gegebenenfalls einen verseiften Ethylen/Vinylacetatcopolymerisat und/oder Ionomerharz,
  - 2) mindestens einer heißsiegelbaren Schicht aus einem Ethylenopolymerisat aus wenigstens 50 Mol-% Ethylen und gegebenenfalls
  - 3) einer zwischen den Schichten 1. bis 2. üblichen Kle- und Haftvermittlerschicht.
- 15 2. Verbundfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolyamid der Schicht 1) als Comonomere Laurinlactam oder Hexamethylendiamin/Adipinsäure oder Isophthalsäure/Isophorondiamin enthält.
3. Verbundfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht 2 aus einem Copolymerisat des Ethylen und einem  $\gamma$ , $\beta$ -ungesättigten Monocarbonsäure mit C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, die bis zu 100 % der Salze vorliegen können, oder gegebenenfalls modifizierte Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten besteht.
- 25 4. Verbundfolie nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekenn-

WW 5205

- DS
- zeichnet, daß die Schicht 2), aus einem Copolymerisat von Ethylen (Meth)acrylsäure mit 2-25 Mol-%, (Meth)acrylsäureeinheiten, die als Zink- und/oder Ca-Salze vorliegen können, oder einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat mit 2-40 Gew.-% Vinylacetateinheiten oder einem quartären Polymeren aus 71 bis 90 Gew.-% Ethylen, 3 bis 9 Gew.-% einer aliphatischen, ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, 1 bis 20 Gew.-% eines Esters einer aliphatischen, ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit Alkoholen, die C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> enthalten, sowie aus 0,3 bis 5 Gew.-% Isobutylen aufgebaut sind, wobei die Summe der Gew.-% jeweils 100 betragen muß, besteht.
5. Verbundfolie nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine Dicke von 90-300 µm aufweist.
- 15 6. Verbundfolie nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht 1), 60-100 µm und die Schicht 2), 100-180 µm dick ist.
- 20 7. Faltenfreie Tiefziehverpackungen, insbesondere für Lebensmittel, aus einer Verbundfolie nach Ansprüchen 1-6.
8. Tiefziehverpackungen nach Anspruch 7 für Wurst- und Fleischwaren.